

DIALOG(R)File 347: JAPIO
(c) 2009 JPO & JAPIO. All rights reserved.

05629429 **Image available**

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING SAME

Pub. No.: 09-244229 [JP 9244229 A]
Published: September 19, 1997 (19970919)
Inventor: KOBAYASHI YOSHIHITO
Applicant: TOSHIBA CORP [000307] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
Application No.: 08-050218 [JP 9650218]
Filed: March 07, 1996 (19960307)
International Class: [6] G03F-007/004; G03F-007/004; G03F-007/039; H01L-021/027
JAPIO Class: 29.1 (PRECISION INSTRUMENTS -- Photography & Cinematography); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)
JAPIO Keyword: R002 (LASERS)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition whose sensitivity can be measured by its spectrum by incorporating a compound which generates an acid when irradiated with chemical radiation, a compound having a bond decomposable by the acid and a compound which is decomposed by the acid and varies its spectrum.

SOLUTION: This composition contains a compound which generates an acid when irradiated with chemical radiation, a compound having a bond decomposable by the acid and a compound which is decomposed by the acid and varies its spectrum. The amount of the compound is 0.1-30wt.% of the total amount of the compounds. It is preferable that each of the compounds have been dissolved in a solvent. The compound is preferably represented by the formula, wherein X(sub 1) is O or S, X(sub 2) is N or a group represented by the formula CR(sub 4) and each of R(sub 1)-R(sub 4) is a heterocyclic group, aromatic hydrocarbon, H, etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-244229

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 3			5 0 3
	7/039	5 0 1		5 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)				
(21) 出願番号	特願平8-50218		(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成8年(1996)3月7日			株式会社東芝
				神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
			(72) 発明者	小林 嘉仁
				神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
				式会社東芝多摩川工場内
			(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法

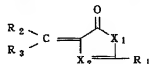
(57) 【要約】

【課題】 分光スペクトルで感度が測定可能な感光性組成物、形成条件を設定可能で微細なパターン形成方法を提供することを目的としている。

【解決手段】 本発明の感光性組成物は、化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物と、酸により分解し得る

結合を少なくとも一つ有する化合物と、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物とを含有している。また、前記酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物は、次の化学式(1)で表されている。

【化1】



(1)

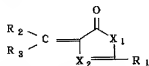
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物と、

酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物と、

酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物とを含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 2】 前記酸により分解し分光スペクトルが変

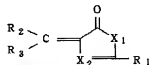


(1)

で表され、かつ、前記 X_1 は酸素原子及び硫黄原子のいずれか一方であり、前記 X_2 は窒素原子及び化学式 CR_4 で表される基のいずれか一方であり、前記 R_1 ないし前記 R_4 はそれぞれ非置換複素環基及び置換複素環基及び非置換芳香族炭化水素基及び置換芳香族炭化水素基及び非置換脂肪族炭化水素基及び置換脂肪族炭化水素基及び非置換脂環式炭化水素基及び置換脂環式炭化水素基及び特性基及び水素原子のいずれか一つである化合物を少なくとも一つ含有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 4】 化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物と、酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物と、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物とを含有している感光性組成物を透明基板またはパターンを形成する電子部品に塗布し、

前記感光性組成物を塗布した前記透明基板または前記電子部品を乾燥させて、その前記透明基板上または前記電子部品上の前記感光性組成物の分光スペクトルを測定



(1)

で表され、かつ、前記 X_1 は酸素原子及び硫黄原子のいずれか一方であり、前記 X_2 は窒素原子及び化学式 CR_4 で表される基のいずれか一方であり、前記 R_1 ないし前記 R_4 はそれぞれ非置換複素環基及び置換複素環基及び非置換芳香族炭化水素基及び置換芳香族炭化水素基及び非置換脂肪族炭化水素基及び置換脂肪族炭化水素基及び非置換脂環式炭化水素基及び置換脂環式炭化水素基及び特性基及び水素原子のいずれか一つである化合物を少なくとも一つ含有することを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載の感光性組成物を用いたパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、感光性組成物及

する化合物は含有されている化合物の重量の総和に対して 0.1% ないし 30% の重量であり、及び、前記化合物は溶剤に溶解されていることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 3】 前記酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物は、次の化学式 (1)

【化 1】

し、露光量及び加熱時間及び加熱温度及び現像液の組成及び現像時間の少なくとも一つを前記分光スペクトルに応じて設定し、前記感光性組成物を塗布した前記透明基板または前記電子部品をパターン状に露光し、続いて加熱し、現像し、その前記透明基板または前記電子部品の表面にパターンを形成することを特徴とする感光性組成物を用いたパターン形成方法。

【請求項 5】 前記感光性組成物は、添加されている化合物の重量の総和に対して 0.1% ないし 30% の重量の前記酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物が溶解されている溶剤であることを特徴とする請求項 4 に記載の感光性組成物を用いたパターン形成方法。

【請求項 6】 前記感光性組成物に含まれる前記酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物は、次の化学式 (1)

【化 2】

びそれを用いたパターン形成方法に係り、特に化学増幅レジストの感度の測定及びその結果の利用に関する。

【0002】

【従来の技術】 化学増幅レジストは、光照射により酸または強酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤と記す）の酸触媒反応を利用したもので、各種の微細な配線の形成に用いられている。

【0003】 化学増幅レジストを用いた配線の形成は一般に次のように行われる。配線を形成する電子部品、例えば半導体基板等の基板の表面に化学増幅レジストを塗布する。その基板を形成したい配線の形状に露光し、続いて加熱処理を行い、その後、現像し、配線の形状のレジストを作成する。さらに、エッチング等によって所望の形状の配線を形成する。以下、前記配線の形状のレ

ジスト及び前記所望の形状の配線をパターンと記す。

【0004】化学増幅レジストは、前記光酸発生剤と、発生した酸により疎水性の基が分解し、親水性の物質に変化する化合物を含む。前記化学増幅レジストの具体例としては、ポリ（ p -ヒドロキシステレン）の水酸基をブトキシカルボニル基でブロックしたポリマーと、オニウム塩を含むボジ型レジスト、また、 m -クレゾールノボラック樹脂とナフタレン-2-カルボン酸-ターシャリ（ $tert$ ）-ブチルエステルと、トリフェニルスルホニウム塩を含むボジ型レジスト、さらに2,2-ビス（4- $tert$ -ブトキシカルボニルオキシフェニル）プロパンやポリフタルアルデヒドとオニウム塩を含むボジ型レジストなどが挙げられる。

【0005】前記光酸発生剤は、触媒として働くので、微量でも効率よく反応し、レジスト膜深部まで十分に反応が進行し、側面が急峻なレジストパターンを形成することが可能となる。

【0006】前述した化学増幅型のレジストは下記の文献に記述されている。1) H. Ito, C. G. Wilson, J. M. J. Franchet, U. S. Patent 4, 491, 628 (1985)。

【0007】ポリ（ p -ヒドロキシステレン）の水酸基をブトキシカルボニル基で変成したポリマーと、光照射により酸を発生する化合物であるオニウム塩を含むボジ型レジストが開示されている。2) M. J. O'Brien, J. V. Crivello, SPIE Vol. 1, 920, Advances in Resist Technology and Processing, p42, (1988)。

【0008】 m -クレゾールノボラック樹脂とナフタレン-2-カルボン酸-ターシャリブチルエステルと、光照射により酸を発生する化合物であるトリフェニルスルホニウム塩を含むボジ型レジストが開示されている。3) H. Ito, SPIE Vol. 1, 920, Advances in Resist Technology and Processing, p33, (1988)。

【0009】2, 2-ビス（4-ターシャリブトキシカルボニルオキシフェニル）プロパンやポリフタルアルデヒド、光照射により酸を発生する化合物であるオニウム塩を含むボジ型レジストが開示されている。

【0010】上記の化学増幅型レジストは高感度であるので、パターン形成予定部の周囲で散乱光の影響を受け、レジストパターンの寸法変化が発生するという不都合があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記の不都合を解決するものとして、特願平06-272276号の出願には、次のような化学増幅レジストが提案されている。この化学増幅レジストは少なくとも感放射線組成物を含む。

【0012】感放射線組成物は、光酸発生剤、酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、必要に応じて配合されるアルカリ可溶性重合体等を有機溶剤に溶解し、濾過することにより調製される。光酸発生剤は、感放射線組成物の固相分中に0.1~30%、より好ましくは0.3~15重量%の範囲とすることが好ましい。この理由は、配合量が0.1重量%未満であると十分な感光特性を得ることが困難となり、配合量が30重量%を越えると均一な感放射線層を形成することが困難になる恐れがある。

【0013】必要に応じて配合されるアルカリ可溶性重合体は、アルカリ現像液に対する感放射線層の溶解速度を調節してパターンの解像性を高める作用を有する。このアルカリ可溶性重合体を配合する場合、前記酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物と前記アルカリ可溶性重合体の合計重量を100重量部とした時、その配合量を90重量部以下、好ましくは80重量部以下にすることが望ましい。この理由は、前記アルカリ可溶性重合体の配合量が90重量部を越えると、露光部と未露光部の溶解速度の差が小さくなり、パターン形成における解像性が低下する恐れがある。

【0014】前記感放射線組成物に、必要に応じて、塗膜改質剤としての界面活性剤、または反射防止剤としての塗料を配合してもよい。感放射線組成物の主要成分である酸を発生する化合物、酸で分解する化合物の一例として、それぞれ次の化学式（2）（3）で表される化合物を挙げることができる。

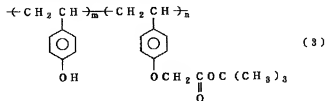
【0015】

【化3】



【0016】

【化4】



また、アルカリ可溶性重合体の一例として次の化学式(4)で表される化合物を挙げることができる。

[0017]

[化5]



[0018] その他の光酸発生剤としては、例えば次のようなものがある。ジアソニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩の CF_3SO_3^- 、 $\text{P}-\text{CH}_3\text{PHSO}_3^-$ 、 $\text{P}-\text{NO}_2\text{PHSO}_3^-$ などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノーンジアジスルホニクロリド等がある。その他、各種の公知化合物及び混合物が用いられる。

[0019] また、その他の酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物は、酸により分解して現像液に対する溶解性が変化するものなりよい。例えば次のようなものがある。フェノール化合物のエステルまたはエーテルが好適である。前記フェノール化合物としては、例えばフェノール、グレンゾール、キシレゾール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、フェノールフタレイン、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等がある。これらのヒドロキシ基を適当なエステル化剤またはエーテル化剤を用いてエステル化またはエーテル化する。導入するエステルまたはエーテルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、イソプロピルエステル、ターシャリ(tert)ーブチルエステル、n-ブチルエステル、イソブチルエステル、ベンジルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、ベンジルエーテル、メチルエーテル、エチルエーテル、n-プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、tert-ブチルエーテル、アリルエーテル、メトキシメチルエーテル、p-プロモフェニルエーテル、トリメチルシリルエーテル、ベンジルメチルシリルエーテル、tert-ブチルメチルシリルエーテル、tert-ブチルアセテート、4-tert-ブチルベンジルエーテル等がある。

[0020] また、その他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、キシレノールノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂等を挙げることができる。

[0021] 有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブ

チル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、乳酸メチル等のエステル系溶媒、2-ブタノール、イソアミルアルコール、ジエチレングリコール等のアルコール系溶媒、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチルカルビトール等の多価アルコール誘導体溶媒、モノホリン、N-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で使用しても混合物の形で使用してもよい。

[0022] しかしながら、上記のような構成では、下記のような問題を有している。光酸発生剤の酸触媒反応を利用しているために、化学増幅レジストはプロセス雰囲気の影響を受けやすい。従って、プロセス雰囲気の管理が必要となる。結局、装置、制御等が複雑になるという問題がある。さらに、光酸発生剤は不安定な化合物であるため、この光酸発生剤はレジスト溶液中でも自然分解し、レジスト感度に変化するという問題がある。電子部品の一例の半導体基板にパターンを形成する際、通常、化学増幅レジストのレジスト感度は、実際にパターニングを行った後にレジストパターン寸法を測定することによって測定される。従って、レジスト自体の感度変化とプロセス雰囲気の影響を確認するのが困難となるという問題がある。

[0023] この発明の目的は、分光スペクトルによって感度が測定可能な感光性組成物、及び、容易に製造条件を設定可能で高集積化及び微細化に適したその感光性組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

[0024]

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決し目的を達成するために、この発明の感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法においては以下の手段を講じた。

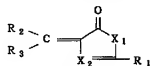
(1) 請求項1に記載した本発明の感光性組成物は、化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物と、酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物と、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物とを含有している。

[0025] 上記本発明の感光性組成物においては、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物が感光性組成物に含まれるので、分光スペクトルを測定することによって、感光性組成物の感度が測定される。従って、感光性組成物の感度に応じて微細なパターンの比較的好適な形成条件を比較的容易に設定することができ、電子部品上に微細なパターンを安定して形成することが可能となる。

[0026] また、請求項2に示すように、前記酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物は含有されている化合物の重量の総和に対して0.1%ないし30%の重量であり、及び、前記各化合物は溶剤に溶解されている。

[0027] 上記本発明の感光性組成物においては、前

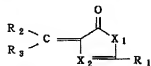
記酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物が好適に配合されるので、前記感光性組成物の分光スペクトルの変化量は小さくなく、そのレジスト特性は悪くならない。従って、比較的容易に前記感光性組成物の感度が測定される。また、請求項3に示すように、前記酸によ



で表され、かつ、前記 X_1 は酸素原子及び硫黄原子のいずれか一方であり、前記 X_2 は窒素原子及び化学式 CR_4 で表される基のいずれか一方であり、前記 R_1 ないし前記 R_4 はそれぞれ非置換複素環基及び置換複素環基及び非置換芳香族炭化水素基及び置換芳香族炭化水素基及び非置換脂肪族炭化水素基及び置換脂肪族炭化水素基及び非置換脂環式炭化水素基及び置換脂環式炭化水素基及び特性基及び水素原子のいずれか一つである化合物を少なくとも一つ含有している。

【0029】上記本発明の感光性組成物においては、前記酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物のうち感光性組成物として好適な化合物を用いるので、前記感光性組成物の分光スペクトルの変化量は小さくなく、そのレジスト特性は悪くならない。従って、比較的容易に前記感光性組成物の感度が測定される。

(2) 請求項4に記載した本発明の感光性組成物を用いたパターン形成方法は、化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物と、酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物と、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物とを含有している感光性組成物を透明基板またはパターンを形成する電子部品に塗布し、前記感光性組成物を塗布した前記透明基板または前記電子部品を乾燥させて、その前記透明基板上または前記電子部品上の前記感光性組成物の分光スペクトルを測定する。露光量及び加熱時間及び加熱温度及び現像液の組成及び現像時間の少なくとも一つを前記分光スペクトルに応じて設定し、前記感光性組成物を塗布した前記透明基板ま



で表され、かつ、前記 X_1 は酸素原子及び硫黄原子のいずれか一方であり、前記 X_2 は窒素原子及び化学式 CR_4 で表される基のいずれか一方であり、前記 R_1 ないし前記 R_4 はそれぞれ非置換複素環基及び置換複素環基及び非置換芳香族炭化水素基及び置換芳香族炭化水素基及び非置換脂肪族炭化水素基及び置換脂肪族炭化水素基及び非置換脂環式炭化水素基及び置換脂環式炭化水素基及び特性基及び水素原子のいずれか一つである化合物を少

り分解し分光スペクトルが変化する化合物は、次の化学式(1)

【0028】

【化6】

(1)

たは前記電子部品をパターン状に露光し、続いて加熱し、現像し、その前記透明基板または前記電子部品の表面にパターンを形成する。

【0030】上記本発明の感光性組成物を用いたパターン形成方法においては、分光スペクトルを測定することによって、感光性組成物の感度が測定されるので、感光性組成物の感度に応じて微細なパターンの形成工程の比較的好適な条件が比較的容易に設定され、前記透明基板上または前記電子部品上に微細なパターンが安定して形成される。つまり、このパターン形成方法は微細化、高集積化に適している。

【0031】また、請求項5に示すように、前記感光性組成物は、添加されている化合物の重量の総和に対して0.1%ないし30%の重量の前記酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物が溶解されている溶剤となっている。

【0032】上記本発明の感光性組成物を用いたパターン形成方法においては、分光スペクトルを測定することによって、比較的良好に感光性組成物の感度が測定されるので、感光性組成物の感度に応じて微細なパターンの形成工程の比較的好適な条件を容易に設定することができる。従って、このパターン形成方法は微細化、高集積化に適している。また、請求項6に示すように、前記感光性組成物に含まれる前記酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物は、次の化学式(1)

【0033】

【化7】

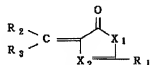
(1)

なくとも一つ含有している。

【0034】上記本発明の感光性組成物を用いたパターン形成方法においては、分光スペクトルを測定することによって、比較的良好に感光性組成物の感度が測定されるので、感光性組成物の感度に応じて微細なパターンの形成工程の比較的好適な条件を容易に設定することができる。従って、このパターン形成方法は微細化、高集積化に適している。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の実施の形態に係る感光性組成物は、光酸発生剤、酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、必要に応じて配合されるアルカリ可溶性重合体等を含む感光剤組成物に、さらに、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物を添加したもの



(1)

この化学式(1)中、 X_1 は、酸素原子または硫黄原子である。 X_2 は、窒素原子または化学式 CR_4 で表される基である。図中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 及び前記 R_4 は、それぞれ非置換複素環基及び置換複素環基及び非置換芳香族炭化水素基及び置換芳香族炭化水素基及び非置換脂肪族炭化水素基及び置換脂肪族炭化水素基及び非置換脂環式炭化水素基及び置換脂環式炭化水素基及びその他の種々の特性基及び水素原子のいずれか一つである。尚、 R_2 と R_3 とで炭化水素環基及び複素環基のいずれか一方を形成してもよい。尚、図中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 及び前記 R_4 は、同一でもよく、異なってもよい。

【0037】光酸発生剤、酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、必要に応じて配合されるアルカリ可溶性重合体、有機溶剤は、それぞれ前述のものでよい。その一例として、それぞれ前述の化学式(2)(3)(4)で表される化合物がある。

【0038】光酸発生剤、酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、必要に応じて配合されるアルカリ可溶性重合体等の配合については、前述と同様でよい。つまり、光酸発生剤は、配合後の固形物中に0.1~30%、より好ましくは0.3~15重量%の範囲とすることが好ましい。この理由は、配合量が0.1重量%未満であると十分な感光特性を得ることが困難となり、配合量が30重量%を超えると均一な感光性組成物層(レジスト膜)を形成することが困難になる恐れがある。また、アルカリ可溶性重合体は、前記酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物と前記アルカリ可溶性重合体の合計重量が100重量部とした時、90重量部以下、好ましくは80重量部以下に配合することが望ましい。この理由は、前記アルカリ可溶性重合体の配合量が90重量部を超えると、露光部と未露光部の溶解速度の差が小さくなり、パターン形成における解像性が低下する恐れがある。

【0039】酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物の添加量は、配合後の固形物中に0.1~30重量%の範囲とする。より好ましくは0.3~20重量%の範囲とする。この理由は0.1重量%未満になると分光スペクトルの変化が少なく、測定精度が悪くなる恐れ

のである。また、これらの化合物をよく混合し、有機溶剤に溶解し、フィルタ等で濾過し、化学増幅レジストとして調製してもよい。酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物の一例として、次の化学式(1)で表される化合物がある。

【0036】

【化8】

がある。一方、30重量%を超えると、レジスト特性が劣化する恐れがある。尚、実施の形態に含まれる化学式(1)で表される化合物は、1種類の化合物のみを用いてもよいし、また、複数の化合物を混合して用いてもよい。

【0040】本発明の実施の形態には、後述の実施例に示すように、例えばある波長の光の透過率と、放置時間つまり感度の強弱に強い相関がある。従って、光の透過率または吸収率を測定することによって、その感度を測定することができる。

【0041】以下、本発明の実施の形態に係る感光性組成物を用いたパターン形成方法を説明する。電子部品の一例である半導体基板上にパターンを形成する場合、透明基板とパターンを形成しようとする半導体基板とに、例えば感光性組成物の一例の前述のように調製された化学増幅レジストを塗布する。例えば、塗布はスピコートによって行われる。続いて、例えば100℃で5分間の加熱によって乾燥させる。乾燥した前記透明基板上の前記化学増幅レジストの分光スペクトルを測定する。例えば後述する実施例で説明する図1に示すように、この分光スペクトルは、放置時間によって変化している。例えば、350nm程度の波長の光の透過率は、放置時間の増加に伴って大きく増加する。これは、放置時間の増加に伴って前記化学増幅レジストに含まれる光酸発生剤が分解して発生した酸によって、酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物が分解されてその感度が低下すると共に、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物が分解されてその透過率が増加するためである。

【0042】続いて、前記透過率の値に応じて、露光時間、露光の強さ等の露光量の条件を設定する。例えば、露光の強さをマキシマムレザステップで30ないし100mJ/cm²とする。その設定された条件のもとで前記半導体基板を形成するパターン状に露光する。続いて、前記透過率の値に応じて、加熱時間、加熱温度等の条件を設定する。例えば、加熱温度を110℃、加熱時間を3分間に設定して、前記半導体基板に対して酸触媒反応を進行させる加熱処理を行う。続いて、前記透過率

の値に応じて、現像液の組成、現像時間を設定する。例えば、現像液を2.28重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液、現像時間を3分に設定して前記半導体基板を現像する。さらに、水洗い、乾燥することによって前記半導体基板上にレジストパターンを形成する。尚、この例では前記露光量、前記加熱時間、加熱温度、現像液の組成、現像時間のすべてが前記分光スペクトルによって設定されたが、それらの条件の少なくとも一つが前記分光スペクトルによって設定されるようにしてもよい。以後、周知のように、エッチングによって、金属等の導体による配線パターンが形成される。

【0043】本発明の実施の形態に係る感光性組成物においては、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物を含有しているので、分光スペクトルを測定することによって、その感度変化が比較的精度良く測定される。従って、感光性組成物の感度に応じて微細なパターンの比較的好適な形成条件を比較的容易に設定することができる。結局、電子部品上に微細なパターンを安定して形成することが可能となる。

【0044】本発明の実施の形態に係る感光性組成物を用いたパターン形成方法においては、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物を含む感光性組成物の分光スペクトルを測定することによって、その感度変化が測定される。従って、その感度に応じて微細なパターンの形成条件が比較的容易に、適切に設定され、微細なパターンが安定して形成される。つまり、この実施の形態

は、半導体装置等の電子部品の微細なパターンを形成する場合に有効であり、また、高集積化に適している。

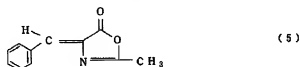
【0045】尚、前述の分光スペクトルの測定は、前記化学増幅レジストを電子部品の一例の前記半導体基板上に塗布する前に測定してもよい。つまり、透明基板のみに塗布してもよい。この場合、前記化学増幅レジストの特性とパターン形成の際の設定条件とを考慮し、分光スペクトルに応じて前記化学増幅レジストを使用するか、使用しないかを選択することが可能になる。また、前記分光スペクトルに応じて、光酸発生剤、及び酸により分解し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、及び必要に応じて配合されるアルカリ可溶性重合体の少なくとも一つについてその含有量を調整し直すことが可能となる。つまり、長期間保存した化学増幅レジストの劣化の程度を測定することが可能となるので、無駄なく化学増幅レジストを使用することができる。従って、製造コストの低減に繋がる。また、尚、電子部品のみに塗布してもよい。特に、電子部品の透過率が高い場合、あるいは電子部品の表面の反射率が高い場合、透明基板は不要となる。

【0046】

【実施例】本発明の感光性組成物に係る実施例について説明する。この実施例は、次の化学式(5)～(24)で表される酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物を少なくとも一つ含んでいる。

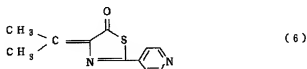
【0047】

【化9】



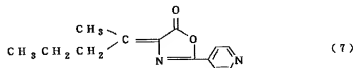
【0048】

【化10】



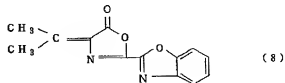
【0049】

【化11】



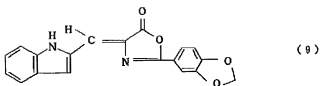
【0050】

【化12】



【0051】

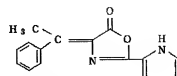
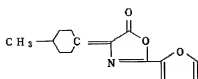
【化13】



【0052】

【化15】

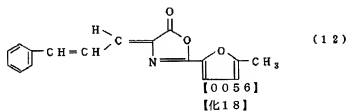
【化14】



【0053】

【0054】

【化16】

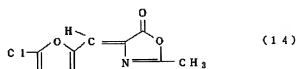
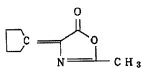


【0055】

【化17】

【0056】

【化18】

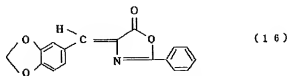
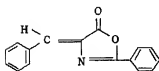


【0057】

【化19】

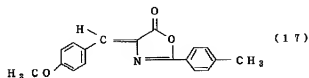
【0058】

【化20】



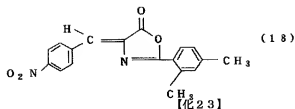
【0059】

【化21】

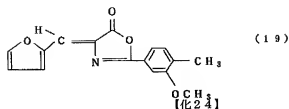


【0060】

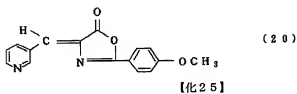
【化22】



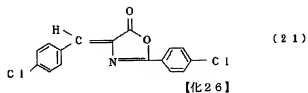
【0061】



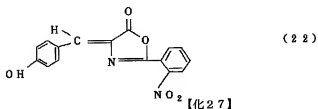
【0062】



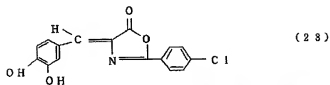
【0063】



【0064】

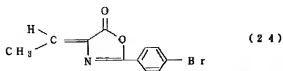


【0065】



【0066】

【化28】



【0067】その他、前記R₁～前記R₄として導入される物質については、特願平03-084562号の出願に係る明細書及び図面に開示されている。以下、前記

R₁～前記R₄として導入される非置換複素環基を下記(1)に具体的に挙げる。その複素環基を置換し得る置換基を下記(2)に具体的に列挙する。

(1) 非置換複素環基

ピロール環基、ピロリジン環基、ピロリジン環基、インドール環基、イソインドール環基、インドリン環基、イソインドリン環基、インドリジン環基、カルバゾール環基、カルボリン環基、フラン環基、オキシラン環基、クロマン環基、クマラン環基、イソベンゾフラン環基、フタラン環基、ジベンゾフラン環基、チオフェン環基、チ

オラン環基、ベンゾチオフェン環基、ジベンゾチオフェン環基、ピラゾール環基、ピラゾリン環基、インダゾール環基、イミダゾール環基、イミダリジン環基、ペンゾイミダゾール環基、ナフトイミダゾール環基、オキサゾール環基、オキサゾリン環基、オキサゾリジン環基、ペンゾオキサゾール環基、ペンゾオキサゾリジン環基、ナフトオキサゾール環基、イソオキサゾール環基、ペンゾオキサゾール環基、チアゾール環基、チアゾリン環基、チアゾリジン環基、ペンゾチアゾリジン環基、ナフトチアゾール環基、イソチアゾール環基、ペンゾイソチアゾール環基、トリアゾール環基、ペンゾトリアゾール環基、オキサジアゾール環基、チアジアゾール環基、ペンゾオキサジアゾール環基、キノリン環基、イソキノリン環基、アクリジン環基、フェナントリジン環基、ペンゾキノリン環基、ナフトキノリン環基、ナフチリジン環基、フェナントリリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、フタラジン環基、キノキサリン環基、キナゾリン環基、シンノリン環基、フェナジン環基、ペリミジン環基、トリアジン環基、テトラジン環基、プテリンジン環基、オキサジン環基、ペンゾオキサジン環基、フェノキサジン環基、チアジン環基、ペンゾチアジン環基、フェノチアジン環基、オキサジアジン環基、チアジアジン環基、ジオキサラン環基、ペンゾイオキサゾール環基、ジオキサン環基、ペンゾジオキサラン環基、ジチオラン環基、ペンゾジチオソール環基、ジチアノ環基、ペンゾジチアノ環基、ピラン環基、クロメン環基、キサンテン環基、オキサラン環基、クロマン環基、イソクロマン環基、トリオキサラン環基、チオラン環基、チアノ環基、トリチアノ環基、モルホリン環基、キヌクリン環基、セレナゾール環基、ペンゾセレナゾール環基、ナフトセレナゾール環基、テルラゾール環基、ペンゾテルラゾール環基。

(2) 置換基

置換アミノ基 (例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルブチルアミノ基、ジアミルアミノ基、ジペンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジシリルアミノ基等)、モノ置換アミノ基 (例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、アノリル基、アニシジン基、フェネチジン基、トルイジン基、キシリジン基、ビリジールアジン基、ベンジリデンアミノ基等)、アシルアミノ基 (例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、シンナモイルアミノ基、ビリジナルボニルアミノ基、トリフルオロアセチルアミノ基等)、第3アミノ基 (例えば、トリメチルアミノ基、エチルジメチルアミノ基、ジメチルフェニルアミノ基)、アミノ

基、ヒドロキシアミノ基、ウレイド基、セミカルバジド基、ジ置換ヒドラジン基、(例えば、ジメチルヒドラジン基、ジフェニルヒドラジン基、メチルフェニルヒドラジン基等)、モノ置換ヒドラジン基 (例えば、メチルヒドラジン基、フェニルヒドラジン基、ビリジルヒドラジン基、ベンジリデンヒドラジン基等)、ヒドラジン基、アゾ基 (例えば、フェニルアゾ基、ビリジナルアゾ基、チアゾリルアゾ基等)、アゾキシ基、アミジノ基、アモイル基 (例えば、カルバモイル基、オキサモイル基、スクシナモイル基等)、シアノ基、シアナト基、チオシアナト基、ニトロ基、ニトロソ基、オキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビリジルオキシ基、チアゾリルオキシ基、ネオセトキシ基等)、ヒドロキシ基、チオ基 (例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、ビリジルチオ基、チアゾリルチオ基等)、メルカプト基、ハトゲン基 (フルオロ基、ブロモ基、ヨード基)、カルボキシ基、エステル基 (例えば、メチルエステル基、エチルエステル基、フェニルエステル基、ビリジルエステル基等)、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、チオエステル基 (例えば、メトキシカルボニル基、メチルチオカルボニル基等)、アシル基 (例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピル基、アクリル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、ビリジナルボニル基、チアゾールカルボニル基等)、チオアシル基 (例えば、チオホルミル基、チオアセチル基、チオペンゾイル基、チオビリジナルボニル基等)、スルホン酸基、スルフィニル基 (例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等)、スルホニル基 (例えば、メシル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ビリジルスルホニル基、トリル基、タウリル基、トリメチルスルホニル基、アミノスルホニル基等)、炭化水素基 (例えば、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等)、複素環基、ケイ化水素基、(例えば、シリル基、ジシラニル基、トリメチルシリル基等)。

【0068】前記R₁～前記R₄として導入される非置換芳族炭化水素基を下記(3)に具体的に列挙する。加えて、その芳香族炭化水素基を前述した(2)置換基で置換した置換芳香族炭化水素基を挙げることができる。

【0069】(3) 非置換芳香族炭化水素基

フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、テトラリル基、アズレニル基、ピラフェニル基、アセトナフチレニル基、アセトナフチル基、フルオレニル基、トリフェニル基、ビレニル基、クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンゾビレニル基、ルビセニル基、オバレニル基、インデニル基、ベンタレニル基、ヘプタレニル基、インダセニル基、フェナ

レニル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、ナフタセニル基、ブレイアデニル基、ベンタフェニル基、ベンタセニル基、テロラフェニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、トリナフエニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基。

【0070】前記 R_1 ～前記 R_4 として導入される非置換脂炭化水素基を下記(4)に具体的に列挙する。加えて、その脂炭化水素基を前述した(2)置換基で置換した置換脂炭化水素基を挙げることができる。

【0071】(4)非置換脂炭化水素基

メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、tert-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、プロペニル基、メチル基、クロチル基、エチル基、プロピル基、ペンテニル基、ベンジル基、トリチル基、フェモチル基、スチル基、シンナミル基、ベンズヒドリル基。

【0072】前記 R_1 ～前記 R_4 として導入される非置換脂炭化水素基を下記(5)に具体的に列挙する。加えて、その脂炭化水素基を前述した(2)置換基で置換した置換脂炭化水素基を挙げることができる。

【0073】(5)非置換脂炭化水素基

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロペンタニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプタニル基、シクロオクタニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基。

【0074】前記 R_1 ～前記 R_4 として導入される特性基を下記(6)に具体的に列挙する。

(6)特性基

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルブチルアミノ基、ジアミルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジキシリルアミノ基等の置換アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、アニリン基、アニシジン基、フェネチジン基、トリエチルアミノ基、キリジン基、ビリジール基、ベンジリデンアミノ基等のモノ置換アミノ基；ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、シンナモイルアミノ基、ビリジンカルボニルアミノ基、トリフルオロアセチルアミノ基等のアシルアミノ基；トリメチルアミノ基、エチルジメチルアミノ基、ジメチルフェニルアミノ基等の第3アミノ基；アミノ基、ヒドロキシアミノ基、ウイデ基、セミカルバジド基、ジメチルヒドラジノ基、ジフェニルヒド

ラジノ基、メチルフェニルヒドラジノ基等のジ置換ヒドラジノ基；メチルヒドラジノ基、フェニルヒドラジノ基、ビリジルヒドラジノ基、ベンジリデンヒドラジノ基等のモノ置換ヒドラジノ基；ヒドラジノ基；フェニルアゾ基、ビリジールアゾ基、チアゾリルアゾ基等のアゾ基；アゾキシ基；アミジノ基；カルバモイル基、オキサモイル基、スクシニルアミノ基等のアミル基；シアノ基；シアナト基；チオシアナト基；ニトロ基；ニトロソ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビリジルオキシ基、チアゾリルオキシ基、アセトキシ基等のオキシ基；ヒドロキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、ビリジルチオ基、チアゾリルチオ基等のチオ基；メルカプト基；フルオロ基、ブロモ基、ヨード基等のハロゲン基；カルボキシ基；メチルエステル基、エチルエステル基、フェニルエステル基、ビリジルエステル基等のエステル基；チオカルボキシ基；ジチオカルボキシ基；メトキシカルボニル基、メチルチオカルボニル基、メチルチオカルボニル基等のチオエステル基；ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、アクリロイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、ビリジンカルボニル基、チアゾールカルボニル基等のアシル基；チオホルミル基、チオアセチル基、チオベンゾイル基、チオビリジンカルボニル基等のチオアシル基；スルフィニル基、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等のスルホン酸基；メチル基、エチルスルホン基、フェニルスルホン基、ビリジルスルホン基、トリシル基、タウリル基、トリメチルスルホン基、アミノスルホン基等のスルホン基；シリル基、ジシラニル基、トリメチルシリル基等のケイ化水素基等。

【0075】次に、本発明の感光性組成物に係る実施例の分光スペクトルの特性について説明する。この実施例はボジ型の化学増幅レジストであり、及び、少なくとも、前述の化学式(2)で表される光酸発生剤、前述の化学式(3)で表される酸により分解する化合物、前述の化学式(4)で表されるアルカリ可溶性重合体が含まれている。及び、前記化学式(5)で表される化合物を10重量%添加した後、よく混合し、0.2 μ mデプロフィルタで濾過して調製されている。

【0076】図1は、前記化学増幅レジストの放置時間を変えた時の分光スペクトルを示す図である。図2は、比較のための、前記化学式(5)で表される化合物を用いずに他の条件を同じにした場合の化学増幅レジストの分光スペクトルを示す図である。

【0077】まず、前記化学増幅レジストの放置時間を変化させる。つまり、放置なし、50℃の環境下で1000時間の放置、及び2000時間の放置の場合である。次に、透明基板上にそれぞれの前記化学増幅レジストをスピコートし、100℃で5分間加熱、分光スベ

クトルを測定する。

【0078】図1に示すように、放置時間によって、この分光スペクトルが変化している。特に、350nm程度の波長の光についての前記化学増幅レジストの吸収率の変化が著しい。つまり、放置なしの場合、線1で示す350nm程度の波長の光についての前記化学増幅レジストの吸収率は、線2のように20%程度である。同様に、その吸収率は、放置時間1000時間の場合、線3のように35%程度で、放置時間2000時間の場合、線4のように75%程度である。

【0079】続いて、Krマキシマレーザーステップで30~100mJ/cm²で露光し、110℃で3分間加熱処理を行い、2.38重量%TMAM水溶液で60秒間現像する。さらに、水洗い、乾燥することによってレジストパターンを形成した。

【0080】形成されたレジストパターンを測長し、レジスト感度の測定を行った。その結果、放置なしの場合、レジスト感度は、35mJ/cm²であった。同様に、1000時間放置の場合、レジスト感度は45mJ/cm²、2000時間放置の場合、レジスト感度は80mJ/cm²となった。つまり、放置時間の増加に伴って、前記化学増幅レジストの感度が低下し、及び、酸により分解し分光スペクトルが変化する化合物が分解されて前記化学増幅レジストの透過率が増加する。つまり、分光スペクトルとレジスト感度に相関があり、分光スペクトルを測定することにより、レジスト感度がわかり、管理される。

【0081】図2のように、前述の化学式(5)で表される化合物を用いない化学増幅レジストについて、放置なしの場合、そのレジスト感度は30mJ/cm²であ

った。同様に、そのレジスト感度は、50℃の環境下での1000時間の放置の場合、45mJ/cm²、50℃の環境下の2000時間の放置の場合、80mJ/cm²であった。本発明の実施例と同様に、レジスト感度が低下している。しかし、放置時間の増加に伴う分光スペクトルは、それぞれ線5ないし線7のように、ほとんど変化がない。つまり、この化学式(5)で表される化合物を用いない化学増幅レジストの感度低下が変化しても、分光スペクトルはほとんど変化しない。従って、分光スペクトルによるレジスト感度の測定、管理は困難である。

【0082】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、分光スペクトルによって感度が測定可能な感光性組成物、及び、容易に形成条件を設定可能で高集積化及び微細化に適したその感光性組成物を用いたパターン形成方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一の実施例の化学増幅レジストの特性の一例を説明する図。

【図2】従来の化学増幅レジストの特性の一例を説明する図。

【符号の説明】

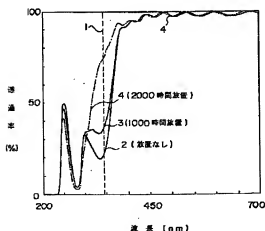
X₁ …酸素原子または硫黄原子、

X₂ …窒素原子またはCR₄基、

R₁、R₂、R₃、R₄ …非置換もしくは置換複素環

基、非置換もしくは置換芳香族炭化水素基、非置換もしくは置換脂肪族炭化水素基、非置換もしくは置換脂環式炭化水素、その他の種々の特性基、または水素原子。

【図1】



【図2】

